

# BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-153864

(43) 公開日 平成10年(1998)6月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 F 7/039  
C 0 8 F 220/10  
222/06  
232/00  
C 0 8 K 5/03

識別記号  
6 0 1

F I  
G 0 3 F 7/039  
C 0 8 F 220/10  
222/06  
232/00  
C 0 8 K 5/03

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-279070

(22) 出願日 平成9年(1997)10月13日

(31) 優先権主張番号 9 6 P 4 5 3 9 6

(32) 優先日 1996年10月11日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 9 7 P 5 1 0 5 5

(32) 優先日 1997年10月2日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 姜 律

大韓民国京畿道城南市盆唐區野塔洞310-5番地

(72) 発明者 崔 相 俊

大韓民国京畿道城南市盆唐區歐美洞 ムジゲマウル住公アパート1207棟1303号

(72) 発明者 鄭 東 垣

大韓民国ソウル特別市送波區錫村洞244-32番地

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

最終頁に続く

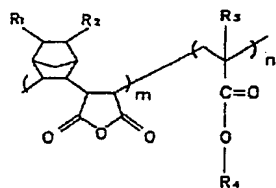
(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 化学式1または化学式2の高分子及びPAGを含む化学増幅型レジスト組成物を提供する。

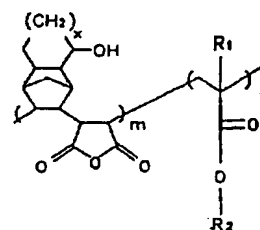
【解決手段】 化学式1の高分子及びPAGを含む化学増幅型のレジスト組成物:

化学式1



式中R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はヒドロキシル基又はカルボキシル基を有するC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の脂肪族炭化水素、R<sub>3</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>4</sub>はト-ブチル基あるいはテトラヒドロピラニル基、mおよびnは定数で、n/(m+n)=0.1～0.5である。また、化学式2の高分子及びPAGを含む化学増幅型レジスト組成物:

化学式2



式中、XはC<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>である環式又は脂環式化合物、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>2</sub>はト-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、アグマンチル基よりなる群から選ばれたいずれか、mおよびnは定数で、n/(m+n)=0.1～0.5である。

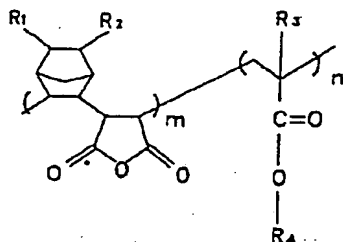
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式1の高分子及びPAG (Photoacid Generator) を含む化学増幅型レジスト組成物：

【化1】

化学式1



ここで、 $R_1$  及び  $R_2$  はヒドロキシル基又はカルボキシル基を有する  $C_1 \sim C_{10}$  の脂肪族炭化水素であり、 $R_3$  は水素原子又はメチル基であり、 $R_4$  は $\alpha$ -ブチル基あるいはテトラヒドロピラニル基であり、 $m$  および  $n$  は整数であり、 $n/(m+n) = 0.1 \sim 0.5$  である。

【請求項2】 前記PAGの含量は前記化学式1の高分子の重量を基準として1~20重量%である請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記  $R_1$  および  $R_2$  のある一つはヒドロキシメチル基、カルボキシル基又は無水カルボキシル基である請求項1に記載の組成物。

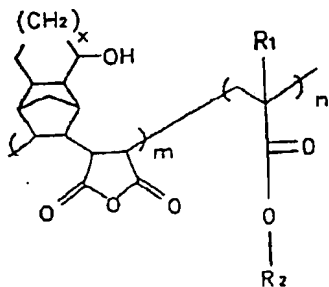
【請求項4】 前記化学式1の高分子の重量平均分子量は、5,000~200,000である請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 前記PAGはトリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩およびスルホン酸塩よりなる群から選ばれたいずれか一つである請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 化学式2の高分子及びPAG (Photoacid Generator) を含む化学増幅型レジスト組成物：

【化2】

化学式2



20

30

2

ここで、式中、 $X$ は $C_5 \sim C_8$  である環式 (Cyclic) 又は脂環式 (Alicyclic) 化合物であり、 $R_1$  は水素原子又はメチル基であり、 $R_2$  は $\alpha$ -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、アダマンチル基よりなる群から選ばれるいずれかであり、 $m$  および  $n$  は整数であり、 $n/(m+n) = 0.1 \sim 0.5$  である。

【請求項7】 前記PAGの含量は前記化学式2の高分子の重量を基準として0.5~10重量%である請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 前記PAGはトリアリールスルホニウム塩またはジアリールヨードニウム塩である請求項6に記載の組成物。

【請求項9】 前記化学式2の高分子の重量平均分子量は、2,000~100,000である請求項6に記載の組成物。

【請求項10】 前記トリアリールスルホニウム塩は、トリフェニルトリフレート、トリフェニルアンチモネート、メトキシトリフェニルトリフレート、メトキシトリフェニルアンチモネート、トリメチルトリフェニルトリフレートおよびナフタリントリフレートよりなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項8に記載の組成物。

【請求項11】 前記ジアリールヨードニウム塩は、ジフェニルヨードニウムトリフレート、メトキシフェニルヨードニウムアンチモネート、メトキシフェニルヨードニウムトリフレート、ジ $\alpha$ -ブチルビスフェニルアンチモネートおよびジ $\alpha$ -ブチルビスフェニルトリフレートよりなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項8に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

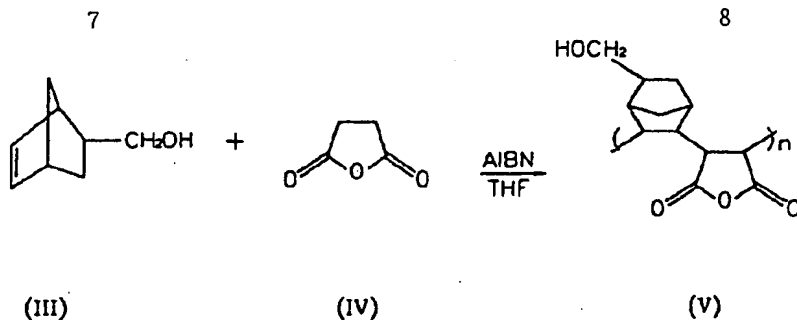
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化学増幅型レジスト組成物に関し、特にArF (エキシマーレーザー) 波長に露光するとき、膜質に対して優秀な接着力を提供し、現像時には一般的な現像液の使用が可能であり、食刻に対する耐性 (Etch Resistance) が優れた化学増幅型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体チップの集積度が増えるにつれて、フォトリソグラフィ工程において、サブクォーターミクロン級の微細パターン形成が求められる。さらに、1ギガ (Giga) 級以上の素子では、従来のDUV (deep ultraviolet) 248nmの露光源であるKrFエキシマーレーザーよりは短い波長を有するArFエキシマーレーザー193nmを用いるフォトリソグラフィ技術が導入され、新たなレジスト組成物の開発が求められている。

【0003】一般に、ArFエキシマーレーザー用の化学増幅型のレジスト組成物は次のような要件を満たさなければならない。その要件としては、1) 193nmの



【0028】5-ノルボルネン-2-メタノール (III) 12.4 g (0.1モル) と無水マレイン酸 (IV) 9.8 g (0.1モル) とをAIBN (2,2'-アゾビスイソブチロニトリル) 1.31 g (0.008モル) とともに、THF (テトラヒドロフラン) 200 ml に溶解させ、N<sub>2</sub> バージのもとに約24時間、65～70℃の温度を保持しながら重合させた。

【0029】重合済みの反応物をn-ヘキサンで沈殿させた後、沈殿物を約50℃で保持される真空オープン内で約24時間乾燥させてコポリマー (V) 生成物を得た (収率: 85%)。

【0030】このとき、前記生成物の重量平均分子量は25,000であり、分散度 (重量平均分子量/数平均分子量) は2.5であった (分子量はGPC (Gel Permeation Chromatography) により測定した)。

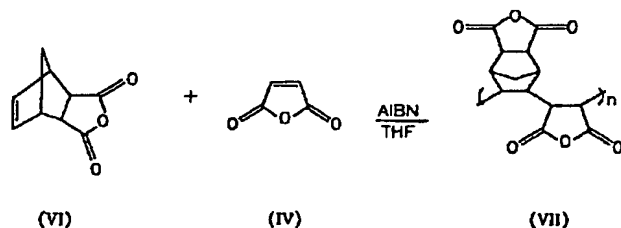
【0031】(実施例2)

コポリマーの合成

本実施例によるコポリマーの合成反応は次式で表される:

【0032】

【化9】



【0033】5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸 (VI) 16.4 g (0.1モル) と無水マレイン酸 (IV) 9.8 g (0.1モル) とをTHF 200 ml に溶解させた後、ここにAIBN 1.31 g (0.008モル) を加え、N<sub>2</sub> 雰囲気下に約24時間、65～70℃の温度で重合させた。

【0034】重合済みの反応物をN-ヘキサンで沈殿させた後、沈殿物を約50℃の温度で保持される真空オープン内で約24時間乾燥させてコポリマー (VII) 生

成物を得た (収率: 80%)。このとき、前記生成物の重量平均分子量は31,000であり、分散度は2.4であった。

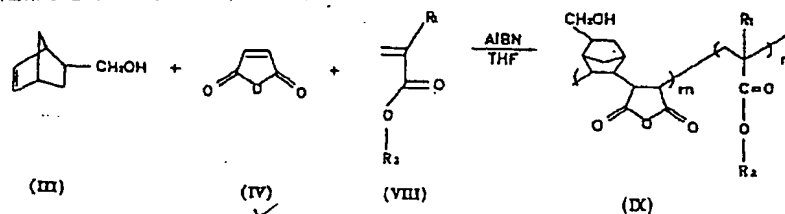
【0035】(実施例3)

ターボリマーの合成

本実施例によるターボリマーの合成反応は次式で表される:

【0036】

【化10】



【0037】ここで、R<sub>1</sub> は水素原子又はメチルであり、R<sub>2</sub> はトープチル又はテトラヒドロピラニルである。

【0038】(A) R<sub>2</sub> がトープチルの場合

5-ノルボルネン-2-メタノール (III) 12.4

g (0.1モル)、無水マレイン酸 (IV) 9.8 g (0.1モル) 及びトーマタクリル酸ブチル 7.1 g (0.05モル) をTHF 250 ml に溶解させた後、ここにAIBN 1.4 g (0.01モル) を加えた後、約24時間、65～70℃の温度を保持しながら重合さ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**